

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 表 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-526600

(P2002-526600A)

(43) 公表日 平成14年8月20日 (2002.8.20)

(51) Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 1 1 D	3/12	C 1 1 D	3/12
	1/02		1/02
	1/66		1/66
	3/04		3/04
	3/06		3/06

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-574200(P2000-574200)	(71) 出願人	ザ・プロクター、エンド、ギャンブル、カンパニー
(86) (22) 出願日	平成11年9月9日(1999.9.9)		THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY
(85) 特許文提出日	平成13年3月21日(2001.3.21)		アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワン、プロクター、エンド、ギャンブル、ブラザ (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/US 99/20975	(72) 発明者	ジョセフ、マイケル、クルーズ
(87) 国際公開番号	WO 00/17299		アメリカ合衆国インディアナ州、サンマン、イー、パイプ、クリーク、ロード、8680
(87) 国際公開日	平成12年3月30日(2000.3.30)	(74) 代理人	弁理士 吉武 賢次 (外3名)
(31) 優先権主張番号	60/101, 207		
(32) 優先日	平成10年9月21日(1998.9.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	60/101, 359		
(32) 優先日	平成10年9月22日(1998.9.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗濯洗剤粉末用ビルダー凝集体

## (57) 【要約】

洗濯洗剤粉末の貯蔵安定性および溶解度の改良法は、

(a) 炭酸ナトリウムを含まないビルダー凝集体を調製し、(b) ビルダー凝集体を洗濯洗剤粉末組成物に加える工程を包含する。ビルダー凝集体は、洗濯洗剤粉末組成物の約14～約21重量%の範囲内の量で存在する。ビルダー凝集体は、アルミノシリケートイオン交換物質および界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレートおよびそれらの混合物からなる群から選ばれるバインダーを包含する組成を有する。ビルダー凝集体は、ジトリアミン五酢酸ナトリウム (DTPA) および残部 (水) も包含するが、ビルダー凝集体は炭酸ナトリウムを含まない。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

洗濯洗剤粉末用ビルダー凝集体であって、前記ビルダー凝集体は重量％で  
 式  $Mm/n [(AlO_2)_m (SiO_2)_y] \cdot xH_2O$  (式中、nは陽イオンMの原子価であり、xは単位セル当たりの水分子の数であり、mおよびyは単位セル当たりのテトラヘドラの合計数であり、y/mは1～100であり、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群から選ばれる)のアルミノシリケートイオン交換物質65％～75％；

界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるバインダー12％～18％；

ジトリアミン五酢酸ナトリウム2％～4％；および

残部(水)

によって特徴づけられる組成を有し、前記ビルダー凝集体は炭酸ナトリウムを含まないことを特徴とするビルダー凝集体。

## 【請求項2】

重量％で、

式  $Mm/n [(AlO_2)_m (SiO_2)_y] \cdot xH_2O$  (式中、nは陽イオンMの原子価であり、xは単位セル当たりの水分子の数であり、mおよびyは単位セル当たりのテトラヘドラの合計数であり、y/mは1～100であり、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群から選ばれる)のアルミノシリケートイオン交換物質65％～75％；

陰イオン界面活性剤3％～5％；

水溶性重合体ポリエチレングリコール4％～6％；

ポリアクリレート重合体5％～7％；および

ジトリアミン五酢酸ナトリウム2％～4％；および

残部(水)

によって特徴づけられる組成を有する、請求項1に記載のビルダー凝集体。

## 【請求項3】

重量％で、ゼオライト68％～72％、陰イオン界面活性剤3.5％～4.5

％、ポリエチレングリコール４．５％～５．５％、ポリアクリレート重合体５．５％～６．５％、ジトリアミン五酢酸ナトリウム２．５％～３．５％、および残部（水）によって特徴づけられる組成を有する、請求項１または２に記載のビルダー凝集体。

【請求項４】

洗濯洗剤粉末の貯蔵安定性および溶解度を高めるためにビルダー凝集体が配合された洗濯洗剤粉末であって、前記洗濯洗剤粉末は重量％で

(a) 式  $Mm/n [(AlO_2)_m (SiO_2)_y] \cdot xH_2O$  (式中、 $n$ は陽イオン $M$ の原子価であり、 $x$ は単位セル当たりの水分子の数であり、 $m$ および $y$ は単位セル当たりのテトラヘドラの合計数であり、 $y/m$ は１～１００であり、 $M$ はナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群から選ばれる) のアルミノシリケートイオン交換物質６５％～７５％；界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるバインダー１２％～１８％；ジトリアミン五酢酸ナトリウム２％～４％；および残部（水）によって特徴づけられる組成を有するビルダー凝集体（該ビルダー凝集体は炭酸ナトリウムを含まない）；

- (b) 炭酸ナトリウム；
- (c) 硫酸ナトリウム；
- (d) トリポリリン酸ナトリウム；
- (e) 界面活性剤；および
- (f) 残部（水）

によって特徴づけられる組成を有し、前記ビルダー凝集体は前記洗濯洗剤粉末の１０～２５重量％の範囲内の量で存在することを特徴とする洗濯洗剤粉末。

【請求項５】

前記ビルダー凝集体が、重量％でゼオライト６８％～７２％、陰イオン界面活性剤３．５％～４．５％、ポリエチレングリコール４．５％～５．５％、ポリアクリレート重合体５．５％～６．５％、ジトリアミン五酢酸ナトリウム２．５％～３．５％、および残部（水）によって特徴づけられる組成を有する、請求項４に記載の洗濯洗剤粉末。

## 【請求項6】

前記ビルダー凝集体が、重量％でゼオライト70％、陰イオン界面活性剤4％、ポリエチレングリコール5％、ポリアクリレート重合体6％、ジトリアミン五酢酸ナトリウム3％、および残部（水）によって特徴づけられる組成を有する、請求項5に記載の洗濯洗剤粉末。

## 【請求項7】

前記ビルダー凝集体が、前記洗濯洗剤粉末の14～21重量％の範囲内の量で存在する、請求項4に記載の洗濯洗剤粉末。

## 【請求項8】

前記ビルダー凝集体が、前記洗濯洗剤粉末の16～19重量％の範囲内の量で存在する、請求項7に記載の洗濯洗剤粉末。

## 【請求項9】

(a) 重量％で、

式  $M^{m/n} [(AlO_2)_m (SiO_2)_y] \cdot xH_2O$  (式中、nは陽イオンMの原子価であり、xは単位セル当たりの水分子の数であり、mおよびyは単位セル当たりのテトラヘドラの合計数であり、y/mは1～100であり、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群から選ばれる) のアルミノシリケートイオン交換物質65％～75％；

界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート重合体、およびジトリアミン五酢酸ナトリウムからなる群から選ばれる「粘着」成分の1種以上14％～22％；および

水

によって特徴づけられる組成を有するビルダー凝集体を調製し（ただし、該ビルダー凝集体は炭酸ナトリウムを含まない）；

(b) 前記ビルダー凝集体を

炭酸ナトリウム；

硫酸ナトリウム；

トリポリリン酸ナトリウム；

非イオン界面活性剤；

残部（水）

によって特徴づけられる洗濯洗剤粉末組成物に加える（ただし、前記ビルダー凝集体は前記洗濯洗剤粉末組成物の14～21重量％の範囲内の量で存在する）ことを特徴とする洗濯洗剤粉末の貯蔵安定性および溶解度の改良法。

【請求項10】

前記「粘着」成分が、陰イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート重合体、ジトリアミン五酢酸ナトリウムおよび水によって特徴づけられる、請求項10に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【技術分野】

本発明は、洗濯洗剤粉末に関し、より詳細には、洗濯洗剤粉末の貯蔵安定性および溶解度の改良法および洗濯洗剤粉末の貯蔵安定性および溶解度を改善するためのビルダー凝集体組成物に関する。

【0002】

## 【背景技術】

各種の洗剤粉末並びに洗剤粉末の製法（プロセスにインプットされるコンディショニング化空気を使用して高密度洗剤凝集体を製造して多量の界面活性剤、改善された流動性、およびより均一な粒径分布を有する洗剤凝集体を調製する）がある。また、洗剤粉末をより流動性にさせるだけではなく、長期貯蔵安定性および流動性並びに改善された水中溶解度も改善するためにこの分野での発展中の研究および開発がある。

【0003】

洗剤粉末の貯蔵安定性および溶解度を増大するための方法が強く望まれている。洗剤箱が長期間さらされた後に水分の不注意の吸収のため一緒に「塊状化する」洗剤粉末を取り扱わなければならないことを消費者は欲しないので、この特性は、大抵の消費者が非常に望んでいる。また、ビルダー凝集体が得られる混合洗剤粉末処方物の溶解度および貯蔵安定性を望ましい程改善するように洗剤粉末組成物に入れることができるビルダー凝集体組成物が強く望まれている。本発明は、前記のような問題を克服する。

【0004】

米国特許第5,108,646号明細書は、自由流動性凝集体を調製するために洗浄性ビルダーを所定のバインダーと混合することによって洗浄性ビルダー凝集体を製造するための方法を開示している。

【0005】

## 【発明の開示】

本発明は、洗濯洗剤粉末用ビルダー組成物、洗濯洗剤粉末の貯蔵安定性および

溶解度の改良法および洗濯洗剤粉末組成物を提供することによって前記ニーズを満たす。

# 【0006】

本発明の1態様においては、洗濯洗剤粉末用ビルダー凝集体を開示する。ビルダー凝集体は、重量%で式  $Mm/n [(AlO_2)_m (SiO_2)_y] \cdot xH_2O$  (式中、nは陽イオンMの原子価であり、xは単位セル当たりの水分子の数であり、mおよびyは単位セル当たりのテトラヘドラの合計数であり、y/mは1~100であり、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群から選ばれる) のアルミノシリケートイオン交換物質約65%~約75%を包含する組成を有する。また、ビルダー凝集体は、界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるバインダー約12%~約18%を包含する。また、ビルダー凝集体は、ジトリアミン五酢酸ナトリウム約2%~約4%；および残部(水)を包含する。更に、ビルダー凝集体は、炭酸ナトリウムを含まない。

# 【0007】

本発明の別の態様においては、洗濯洗剤粉末の貯蔵安定性および溶解度を高めるためにビルダー凝集体が配合された洗濯洗剤粉末を開示する。洗濯洗剤粉末は、重量%でビルダー凝集体、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、界面活性剤、および水を包含する組成を有する。ビルダー凝集体は、洗濯洗剤粉末の約10~約25重量%の範囲内の量で存在する。更に、ビルダー凝集体は、重量%で式  $Mm/n [(AlO_2)_m (SiO_2)_y] \cdot xH_2O$  (式中、nは陽イオンMの原子価であり、xは単位セル当たりの水分子の数であり、mおよびyは単位セル当たりのテトラヘドラの合計数であり、y/mは1~100であり、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群から選ばれる) のアルミノシリケートイオン交換物質約65%~約75%を包含する組成を有する。また、ビルダー凝集体は、界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるバインダー約12%~約18%を包含する。また、ビルダー凝集体は、ジトリアミン五酢酸ナトリウム約2%~約4%および残部(水)を包含する。更に、ビ

ルダ－凝集体は、炭酸ナトリウムを含まない。

【0008】

本発明のなお別の態様においては、洗濯洗剤粉末の貯蔵安定性および溶解度の改良法を開示する。方法は、(a)炭酸ナトリウムを含まないビルダ－凝集体を調製し、(b)ビルダ－凝集体を洗濯洗剤粉末組成物に加える工程を包含する。ビルダ－凝集体は、洗濯洗剤粉末組成物の約14～約21重量%の範囲内の量で存在する。ビルダ－凝集体は、重量%で式  $Mm/n [(AlO_2)_m (SiO_2)_y] \cdot xH_2O$  (式中、nは陽イオンMの原子価であり、xは単位セル当たりの水分子の数であり、mおよびyは単位セル当たりのテトラヘドラの合計数であり、y/mは1～100であり、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群から選ばれる)のアルミノシリケートイオン交換物質約65%～約75%を包含する組成を有する。また、ビルダ－凝集体は、界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるバインダー約12%～約18%を包含する。また、ビルダ－凝集体は、ジトリアミン五酢酸ナトリウム約2%～約4%および残部 (水)を包含する。更に、ビルダ－凝集体は、炭酸ナトリウムを含まない。洗濯洗剤粉末は、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、非イオン界面活性剤および残部(水)を包含する組成を有する。

【0009】

本発明のこれらの目的、特徴および付随の利点および他の目的、特徴および付随の利点は、好ましい態様の下記の詳細な説明を読むことから当業者に明らかになるであろう。

【0010】

【発明を実施するための最良の形態】

本発明の好ましい態様においては、洗濯洗剤粉末の貯蔵安定性および溶解度の改良法は、開示する。

【0011】

本発明の好ましい態様においては、方法は、炭酸ナトリウムを含まないビルダ－凝集体を調製する第一工程を包含する。非常に驚異的なことに、ビルダ－凝集



体を炭酸ナトリウムの存在なしで調製する時には、ビルダー凝集体を洗剤粉末とビルダー凝集体対洗剤粉末の好ましい重量比18:82で結局混合する時に得られる洗濯洗剤粉末に貯蔵安定性および溶解度の劇的増大があることが見出された。驚異的なことに、炭酸ナトリウムをビルダー凝集体からわざわざ分離することによって、完成品、即ち、洗濯洗剤粉末は、はるかに改善された「塊ケーキ (lumpcake)」性を有すること、即ち、洗剤粉末は改善された水中溶解度および改善された貯蔵安定性を有することが見出された。特定の理論に制限せずに、この改善は、ビルダー凝集体中で重合体または「粘着」成分をカーボネートから分離させている結果、達成され则认为られる。

#### 【0012】

本発明の目的で、「塊ケーキ」性なる用語は、粉末貯蔵安定性および水中の粉末溶解度を包含することを意味する。「粘着」成分なる用語は、界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレートおよび水の1種以上の混合物を包含することを意味する。「ビルダー」なる用語は、イオン交換、複合化、金属イオン封鎖または沈殿のいずれかによってカルシウムイオンを溶液から除去する傾向があるすべての物質を意味しようとする。

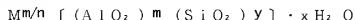
#### 【0013】

##### アルミノシリケート物質

本発明の好ましい態様においては、方法は、ビルダー凝集体を洗濯洗剤粉末組成物に加える工程も包含する。ビルダー凝集体は、望ましくは、洗濯洗剤粉末組成物の約14〜約21重量%の範囲内の量で存在し、好ましくは洗濯洗剤粉末の約16〜約19重量%の範囲内で存在し、最も好ましくは約18重量%で存在する。

#### 【0014】

本発明の好ましい態様においては、ビルダー凝集体は、重量%で、アルミノシリケートイオン交換物質約65%〜約75%を包含する組成を有する。アルミノシリケート物質の構造式は、結晶単位セル、



(式中、nは陽イオンMの原子価であり、xは単位セル当たりの水分子の数であ

り、 $m$ および $y$ は単位セル当たりのテトラヘドラの合計数であり、 $y/m$ は1～100である)

で表わされる構造の最小単位をベースとする。最も好ましくは、 $y/m$ は1～5である。陽イオン $M$ は、第ⅠA族および第ⅡA族元素、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムであることができる。好ましいアルミノシリケート物質は、ゼオライトである。最も好ましいゼオライトは、ゼオライトA、ゼオライトX、ゼオライトY、ゼオライトP、ゼオライトMAPおよびそれらの混合物である。

#### 【0015】

洗浄性ビルダーとしてここで使用するアルミノシリケートイオン交換物質は、好ましくは、高いカルシウムイオン交換容量と高い交換速度との両方を有する。理論によって限定しようとせずに、このような高いカルシウムイオン交換速度および容量は、アルミノシリケートイオン交換物質の製法に由来する幾つかの相関因子の関数であると考えられる。その点で、ここで使用するアルミノシリケートイオン交換物質は、好ましくは、コルキル等の米国特許第4,605,509号明細書（プロクター・エンド・ギャンブル）（その開示をここに参考文献として編入）に従って製造する。

#### 【0016】

好ましくは、アルミノシリケートイオン交換物質は、「ナトリウム」形である。その理由は、本アルミノシリケートのカリウム形および水素形がナトリウム形によって与えられるもの程の高い交換速度および容量を示さないからである。追加的に、アルミノシリケートイオン交換物質は、好ましくは、ここに記載のようなさらさらの洗剤凝集体の製造を容易にするために過乾燥形である。ここで使用するアルミノシリケートイオン交換物質は、好ましくは、洗浄性ビルダーとして有効性を最適化する粒径を有する。ここで使用する「粒径」なる用語は、顕微鏡測定法、走査型電子顕微鏡（SEM）などの通常の分析技術によって測定した時の所定のアルミノシリケートイオン交換物質の平均粒径を意味する。アルミノシリケートの好ましい粒径は、約0.1  $\mu\text{m}$ ～約10  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約0.5  $\mu\text{m}$ ～約9  $\mu\text{m}$ である。最も好ましくは、粒径は、約1  $\mu\text{m}$ ～約8  $\mu\text{m}$ である

。

好ましい態様においては、結晶性アルミノシリケートイオン交換物質は、式  

$$\text{Na}_{12} [ (\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12} ] \cdot x \text{H}_2\text{O}$$

(式中、 $x$  は約20～約30、特に約27である)

を有する。この物質は、ゼオライトAとして既知である。脱水ゼオライト ( $x = 0 \sim 10$ ) も、ここで使用してもよい。好ましくは、アルミノシリケートは、直径が約0.1～10  $\mu\text{m}$  の粒径を有する。

#### 【0017】

好ましい態様においては、ビルダー凝集体は、界面活性剤、ポリエチレングリコール、ポリアクリレート、およびそれらの混合物からなる群から選ばれるインダー約12%～約18%も包含する。好ましい態様においては、ビルダー凝集体は、陰イオン界面活性剤、ポリエチレングリコール、およびポリアクリレートを含有する。ビルダー凝集体は、ジトリアミン五酢酸ナトリウム約2%～約4%および残部(水)も包含する。更に、ビルダー凝集体は、炭酸ナトリウムを含まない。

#### 【0018】

好ましくは、ビルダー凝集体は、重量%で、アルミノシリケートイオン交換物質約65%～約75%、陰イオン界面活性剤約3%～約5%、ポリエチレングリコール約4%～約6%、ポリアクリレート重合体約5%～約7%およびジトリアミン五酢酸ナトリウム約2%～約4%、および残部(水)を包含する組成を有する。より好ましくは、ビルダー凝集体は、ゼオライト約68%～約72%、陰イオン界面活性剤約3.5%～約4.5%、ポリエチレングリコール約4.5%～約5.5%、ポリアクリレート重合体約5.5%～約6.5%、ジトリアミン五酢酸ナトリウム約2.5%～約3.5%、および残部(水)、最も好ましくはゼオライト約70%、陰イオン界面活性剤約4%、ポリエチレングリコール約5%、ポリアクリレート重合体約6%、ジトリアミン五酢酸ナトリウム約3%、および残部(水)を包含する組成を有する。

#### 【0019】

好ましい態様においては、使用するポリエチレングリコールは、分子量400

0を有する。

【0020】

好ましい態様においては、好ましいポリアクリレート重合体は、メタクリル酸メチル重合体である（各種の他のものも好適であるが）。

【0021】

好ましい態様においては、ジトリアミン五酢酸ナトリウム（DTPA）は、全ビルダー組成物の約3.34重量%の量で存在する。

【0022】

好ましい態様においては、洗濯洗剤粉末は、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、非イオン界面活性剤および残部（水）を包含する組成を有する。このような洗濯洗剤粉末組成物は、技術上周知であり且つこのような洗濯洗剤組成物の各種の例は、例えば、スコット・ダブリュー・カベシに発行の米国特許第5,554,587号明細書（ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーに譲渡）に開示されている。

【0023】

本発明の好ましい態様においては、ビルダー凝集体は、凝集法によって調製する。

【0024】

#### 凝集法

凝集法は、

(i) 1種以上の成分を混合して混合物を調製し、

(ii) 混合物を凝集して凝集粒子または「凝集体」を調製する

工程からなる。

【0025】

典型的には、このような凝集法は、成分を1個以上のアグロメレーター、例えば、パンアグロメレーター、Zブレードミキサーまたはより好ましくはインラインミキサー（好ましくは2個）、例えば、オランダのレリースタッドの29クロームストラート8211ASのシュギ（オランダ）BV、および独逸国ポストファッハ2050のエルゼナーストラッセ7-9のD-4790バーデルボーン1の

ゲブルーダー・レジゲ・マシーネンバウ GmbH によって製造されているものの中で混合することを包含する。好ましくは、高剪断ミキサー、例えば、レジゲCB（商品名）が、使用される。最も好ましくは、高剪断ミキサーは、レジゲCB（商品名）、レジゲKM（商品名）、シュギKM（商品名）などの低剪断ミキサーと併用される。場合によって、1個以上の低剪断ミキサーのみが使用される。好ましくは、凝集体は、その後に乾燥し且つ／または冷却する。凝集法の優秀な説明は、スコット・ダブリュー・カベシに発行の米国特許第5,554,587号明細書（ザ・プロクター・エンド・ギャンブル・カンパニーに譲渡）に含まれている。

#### 【0026】

別の凝集法は、流動床を使用して最終凝集体の各種の成分を異なる段階で混合することを包含する。例えば、洗剤粉末は、界面活性剤、および場合によってロウまたはそれらの混合物を粉末状形の酸源および他の任意成分にスプレーオンすることにより凝集できる。次いで、ペルボレート漂白剤および場合によってアルカリ源またはそれらの一部分を含めて追加の成分は、加え、1以上の段階で凝集し、このように最終凝集体粒子を形成できる。

#### 【0027】

凝集体は、フレーク、ブリル、マルメ、ヌードル、リボンの形を取ってもよいが、好ましくは粒状物の形を取る。粒子を加工する好ましい方法は、粉末（例えば、アルミノシリケート、カーボネート）を高活性界面活性剤ペーストで凝集する方法および得られた凝集体の粒径を明記の限度内に制御する方法である。典型的な粒径は、直径が0.10mm～5.0mm、好ましくは直径が0.25mm～3.0mm、最も好ましくは直径が0.40mm～1.00mmである。典型的には、「凝集体」は、嵩密度望ましくは少なくとも700g/リットル、好ましくは約700g/リットル～約900g/リットルを有する。

#### 【0028】

洗濯洗剤粉末は、噴霧乾燥法によって調製してもよい。

#### 【0029】

噴霧乾燥法

噴霧乾燥（並流または向流噴霧乾燥塔中）は、典型的には、低嵩密度600g／リットル以下を有する「噴霧乾燥」洗剤粒状物を与える。高密度の粒状物質は、高剪断バッチミキサー／造粒装置中で造粒し且つ緻密化により、または連続造粒／緻密化法（例えば、レジゲ<sup>®</sup>CBおよび／またはレジゲ<sup>®</sup>KMミキサーを使用）により調製できる。他の好適な方法としては、流動床法、コンパクト化法（例えば、ロールコンパクト化）、押出が挙げられ、並びに粒状物質はフロキュレーション、結晶化シンタリングなどの化学的方法によって調製される。個々の粒子は、いかなる他の形、例えば、粒子、粒状物、球または粒であることもできる。

#### 【0030】

粒状物質は、通常の装置、例えば、コンクリートミキサー、ナウトミキサー、リボンミキサーまたは他のものによって一緒に混合してもよい。或いは、混合方法は、各成分（重量で）を移動ベルト上に秤量供給し、それらを1個以上のドラムまたはミキサー中でブレンドすることによって連続的に行ってもよい。粒状物質（例えば、非イオン界面活性剤）のミックスへの液体スプレーオンは、行ってもよい。他の液体成分も、別個または予備混合されたかのいずれかの粒状物質のミックスにスプレーオンしてもよい。例えば、香料および光学増白剤のスラリーは、噴霧してもよい。微粉砕流動助剤（ゼオライト、カーボネート、シリカなどの打ち粉）は、非イオン界面活性剤噴霧後、粒状物質に加えて（好ましくは方法の終りに向けて）ミックスをそれ程粘着性ではなくさせることができる。

#### 【0031】

次いで、ビルダー凝集体は、洗濯洗剤粉末と混合する。洗濯洗剤粉末は、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、非イオン界面活性剤および残部（水）を包含する。洗濯洗剤粉末は、補助成分も包含してもよい。

#### 【0032】

##### 補助洗剤成分

補助成分としては、他の洗浄性ビルダー、漂白剤、漂白活性化剤、増泡剤または抑泡剤、曇り防止剤および耐食剤、汚れ沈殿防止剤、防汚剤、殺菌剤、pH調整剤、非ビルダーアルカリ度源、キレート化剤、スメクタイト粘土、酵素、酵素安

定剤および香料が挙げられる。1976年2月3日にバスカービル・ジュニア等に発行の米国特許第3,936,537号明細書（ここに参考文献として編入）参照。

#### 【0033】

漂白剤および活性化剤は、1983年11月1日発行のチュンク等の米国特許第4,412,934号明細書および1984年11月20日発行のハートマンの米国特許第4,483,781号明細書（両方ともここに参考文献として編入）に記載されている。また、キレート化剤は、ブッシュ等の米国特許第4,663,071号明細書第17欄第54行～第18欄第68行（ここに参考文献として編入）に記載されている。泡調整剤も、任意成分であり且つ1976年1月20日にパートレッタ等に発行の米国特許第3,933,672号明細書および1979年1月23日にゴルト等に発行の米国特許第4,136,045号明細書（両方ともここに参考文献として編入）に記載されている。

#### 【0034】

ここで使用するのに好適なスメクタイト粘土は、1988年8月9日発行のタッカー等の米国特許第4,762,645号明細書第6欄第3行～第7欄第24行（ここに参考文献として編入）に記載されている。ここで使用するのに好適な追加の洗浄性ビルダーは、バスカービルの特許第13欄第54行～第16欄第16行および1987年5月5日発行のブッシュ等の米国特許第4,663,071号明細書（両方ともここに参考文献として編入）に列挙されている。

#### 【0035】

##### 界面活性剤

陰イオン界面活性剤—好ましい陰イオン界面活性剤としては、 $C_{11} \sim C_{18}$ アルキルベンゼンスルホネート（LAS）および第一級、分枝鎖およびランダム $C_{10} \sim C_{20}$ アルキルサルフェート（AS）、式  $CH_3(CH_2)_x(CHOSO_3^-M^+)CH_3$  および  $CH_3(CH_2)_y(CHOSO_3^-M^+)CH_2CH_3$ （式中、 $x$  および  $(y+1)$  は少なくとも約7、好ましくは少なくとも約9の整数であり、 $M$  は水溶性陽イオン、特にナトリウムである）の $C_{10} \sim C_{18}$ 第二級（2, 3）アルキルサルフェート、不飽和サルフェート、例えば、オレイルサル

フエート、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシサルフエート（「 $AE_xS$ 」；特に $EO1 \sim 7$ エトキシサルフエート）、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシカルボキシレート（特に $EO1 \sim 5$ エトキシカルボキシレート）、 $C_{10} \sim C_{18}$ グリセロールエーテル、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルポリグリコシドおよびそれらの対応硫酸化ポリグリコシド、および $C_{12} \sim C_{18}$   $\alpha$ -スルホン化脂肪酸エステルが挙げられる。

#### 【0036】

一般に、ここで有用な陰イオン界面活性剤は、1981年8月25日発行のバレット等の米国特許第4,285,841号明細書および1975年12月30日発行のローリン等の米国特許第3,919,678号明細書に開示されている。

#### 【0037】

有用な陰イオン界面活性剤としては、分子構造中に炭素数約10～約20のアルキル基およびスルホン酸エステル基または硫酸エステル基を有する有機硫酸反応生成物の水溶性塩、特にアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアルキロールアンモニウム塩（例えば、モノエタノールアンモニウム塩またはトリエタノールアンモニウム塩）が挙げられる（「アルキル」なる用語にはアリール基のアルキル部分が包含される）。この群の合成界面活性剤の例は、アルキルサルフエート、特にタローまたはヤシ油のグリセリドを還元することにより生成されたものなどの高級アルコール（ $C_8 \sim C_{18}$ 炭素原子）を硫酸化することによって得られるものである。

#### 【0038】

本発明の他の陰イオン界面活性剤は、1分子当たり約1～約4単位のエチレンオキシドを含有し且つアルキル基中に約8～約12個の炭素原子を有するアルキルフェノールエチレンオキシドエーテル硫酸の水溶性塩である。

#### 【0039】

ここで有用な他の陰イオン界面活性剤としては、脂肪酸基中に約6～20個の炭素原子を有し且つエステル基中に約1～10個の炭素原子を有する  $\alpha$ -スルホン化脂肪酸のエステルの水溶性塩；アシル基中に約2～9個の炭素原子を有し且つアルカン部分中に約9～約23個の炭素原子を有する2-アシルオキシアルカ



ン-1-スルホン酸の水溶性塩；約12～24個の炭素原子を有するオレフィン  
スルホン酸の水溶性塩；およびアルキル基中に約1～3個の炭素原子を有し且つ  
アルカン部分中に約8～20個の炭素原子を有する $\beta$ -アルキルオキシアルカン  
スルホネートが挙げられる。

#### 【0040】

ここで有用な他の陰イオン界面活性剤は、式



(式中、Rは炭素数約10～約22の飽和または不飽和アルキル鎖であり、Mは  
化合物を水溶性にさせる陽イオン、特にアルカリ金属、アンモニウムまたは置換  
アンモニウム陽イオンであり、xは平均約1～約15である)

のアルキルポリエトキシレートサルフェートである。

#### 【0041】

他のアルキルサルフェート界面活性剤は、非エトキシ化 $C_{12-15}$ 第一級および  
第二級アルキルサルフェートである。冷水洗浄条件下、即ち約65°F (18、  
3℃)以下で、このようなエトキシ化アルキルサルフェートと非エトキシ化アル  
キルサルフェートとの混合物があることが好ましい。脂肪酸の例としては、カプ  
リン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸  
およびベヘン酸が挙げられる。他の脂肪酸としては、パルミトレイン酸、オレイ  
ン酸、リノール酸、リノレン酸およびリシノール酸が挙げられる。

#### 【0042】

非イオン界面活性剤—通常の非イオン界面活性剤および両性界面活性剤として  
は、 $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルエトキシレート(AE)、例えば、いわゆる狭いピーク  
化アルキルエトキシレートおよび $C_6 \sim C_{12}$ アルキルフェノールアルコキシレ  
ート(特にエトキシレートおよび混合エトキシ/プロポキシ)が挙げられる。 $C_{10}$   
 $\sim C_{18}$ N-アルキルポリヒドロキシ脂肪酸アミドも使用できる。典型的な例とし  
ては、 $C_{12} \sim C_{18}$ N-メチルグルカミドが挙げられる。WO第9、206、15  
4号明細書参照。他の糖誘導界面活性剤としては、 $C_{16} \sim C_{18}$ N-(3-メトキ  
シプロピル)グルカミドなどのN-アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙  
げられる。N-プロピル $C_{12} \sim C_{18}$ グルカミドからN-ヘキシル $C_{12} \sim C_{18}$ グル

カミドまでは、低起泡のために使用できる。通常の $C_{10} \sim C_{20}$ 石鹸も、使用してもよい。高起泡が望まれるならば、分枝鎖 $C_{10} \sim C_{16}$ 石鹸は使用してもよい。非イオン界面活性剤の例は、1981年8月25日発行のパラット等の米国特許第4, 285, 841号明細書に記載されている。

#### 【0043】

界面活性剤の例としては、式  $R(OC_2H_4)_nOH$  (式中、Rは炭素数約8～約15の脂肪族炭化水素基およびアルキル基が約8～約12個の炭素原子を有し且つnの平均値が約5～約15であるアルキルフェニル基からなる群から選ばれる)のエトキシ化アルコールおよびエトキシ化アルキルフェノールも挙げられる。これらの界面活性剤は、1981年8月18日発行のレイクヒム等の米国特許第4, 284, 532号明細書により十分に記載されている。他の界面活性剤としては、アルコール中に平均約10～約15個の炭素原子を有し且つアルコール1モル当たり約6～約12モルのエチレンオキシドの平均エトキシ化度を有するエトキシ化アルコールが挙げられる。陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤との混合物が、特に有用である。

#### 【0044】

ポリヒドロキシ脂肪酸アミド、アルキルグルコシド、ポリアルキルグルコシド、 $C_{12} \sim C_{18}$ ベタインおよびスルホベタイン(スルタイン)を含めて他の通常の有用な界面活性剤は、標準のテキストに記載されている。例としては、 $C_{12} \sim C_{18}$ N-メチルグルカミドが挙げられる。WO第9, 206, 154号明細書参照。他の糖誘導界面活性剤としては、 $C_{10} \sim C_{18}$ N-(3-メトキシプロピル)グルカミドなどのN-アルコキシポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙げられる。N-プロピル $C_{12} \sim C_{18}$ グルカミドからN-ヘキシル $C_{12} \sim C_{18}$ グルカミドまでは、低起泡のために使用できる。

#### 【0045】

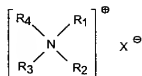
##### 陽イオン界面活性剤

洗剤組成物で有用ないかなる陽イオン界面活性剤もここで使用するのに好適であるが、1つの種類の有用な陽イオン界面活性剤は、モノアルキル第四級アンモニウム界面活性剤である。

## 【0046】

ここで使用できる陽イオン界面活性剤としては、式

## 【化1】



〔式中、 $R_1$  および  $R_2$  は個々に  $C_1 \sim C_4$  アルキル、 $C_1 \sim C_4$  ヒドロキシアルキル、ベンジル、および  $-(C_2H_4O)_xH$  (式中、 $x$  は約2～約5の値を有する) からなる群から選ばれ； $X$  は陰イオンであり；(1)  $R_3$  および  $R_4$  は各々  $C_6 \sim C_{14}$  アルキルであるか、(2)  $R_3$  は  $C_6 \sim C_{16}$  アルキルであり、 $R_4$  は  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$  ヒドロキシアルキル、ベンジル、および  $-(C_2H_4O)_xH$  (式中、 $x$  は2～5の値を有する) からなる群から選ばれる〕の第四級アンモニウム界面活性剤が挙げられる。

## 【0047】

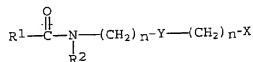
他の有用な第四級アンモニウム界面活性剤は、塩化物、臭化物、およびメチル硫酸塩である。望ましいモノ長鎖アルキル第四級アンモニウム界面活性剤の例は、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  が各々メチルであり、 $R_3$  が  $C_6 \sim C_{16}$  アルキルであるもの、または  $R_3$  が  $C_8 \sim C_{18}$  アルキルであり、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_4$  がメチルおよびヒドロキシアルキル部分から選ばれるものである。ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロリド、パルミチルトリメチルアンモニウムクロリド、ココナツトリメチルアンモニウムクロリド、ココナツトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、ココナツジメチルモノヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、ココナツジメチルモノヒドロキシエチルアンモニウムメチルサルフェート、ステリルジメチルモノヒドロキシエチルアンモニウムクロリド、ステリルジメチルモノヒドロキシエチルアンモニウムメチルサルフェート、 $C_{12} \sim C_{14}$  アルキルジメチルアンモニウムクロリド、およびそれらの混合物も、望ましい。ウィトコから市販されているアドゲン (ADDOGEN) 412™、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリドも、望ましい。他の望ましい

界面活性剤は、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリドおよびミリスチルトリメチルアンモニウムクロリドである。

【0048】

別の群の好適な陽イオン界面活性剤は、式

【化2】



〔式中、 $\text{R}^1$  は  $\text{C}_{10} \sim 18$  アルキルまたは置換または非置換フェニルであることができ； $\text{R}^2$  は  $\text{C}_{1} \sim 4$  アルキル、H、または  $(\text{EO})_y$ （式中、 $y$  は約1～約5である）であることができ；YはOまたは  $-\text{N}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$  であり； $\text{R}^3$  は H、 $\text{C}_{1} \sim 4$  アルキル、または  $(\text{EO})_y$ （式中、 $y$  は約1～約5である）であることができ； $\text{R}^4$  は存在するならば  $\text{C}_{1} \sim 4$  アルキルまたは  $(\text{EO})_y$ （式中、 $y$  は約1～約5である）であることができ；各  $n$  は独立に約1～約6、好ましくは約2～約4から選ばれる；Xはヒドロキシルまたは  $-\text{N}(\text{R}^5)(\text{R}^6)(\text{R}^7)$ （式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  は独立に時に  $\text{C}_{1} \sim 4$  アルキル、H、または  $(\text{EO})_y$ （式中、 $y$  は約1～約5である）から選ばれる）である〕のアルカノールアミダル第四級界面活性剤である。

【0049】

アミノオキシド界面活性剤—また、本組成物は、式

$\text{R}^1 (\text{EO})_x (\text{PO})_y (\text{BO})_z \text{N}(\text{O})(\text{CH}_2 \text{R}')_2 \cdot q \text{H}_2\text{O}$  (I)  
の アミノオキシド界面活性剤を含有する。

【0050】

一般に、構造 (I) は、1個の長鎖部分  $\text{R}^1 (\text{EO})_x (\text{PO})_y (\text{BO})_z$  および2個の短鎖部分  $\text{CH}_2 \text{R}'$  を与えることがわかる。 $\text{R}'$  は、好ましくは水素、メチルおよび  $-\text{CH}_2\text{OH}$  から選ばれる。一般に、 $\text{R}^1$  は、飽和または不飽和であることができる第一級または分枝ヒドロカルビル部分であり、好ましくは  $\text{R}^1$  は第一級アルキル部分である。 $x + y + z \neq 0$  である時には、 $\text{R}^1$  は、約8

～約18の鎖長を有するヒドロカルビル部分である。 $x + y + z$ が0とは異なる時には、 $R^1$ は、若干より長くてもよく、 $C_{12} \sim C_{24}$ の範囲内の鎖長を有する。また、一般式は、 $x + y + z = 0$ 、 $R^1 = C_{18} \sim C_{18}$ 、 $R' = H$ 、 $q = 0 \sim 2$ 、好ましくは2であるアミノキシドを包含する。これらのアミノキシドは、米国特許第5,075,501号明細書および第5,071,594号明細書（ここに参考文献として編入）に開示のような $C_{12} \sim C_{14}$ アルキルジメチルアミノキシド、ヘキサデシルジメチルアミノキシド、オクタデシルアミノキシドおよびそれらの水和物、特に2水和物によって例示される。

#### 【0051】

また、本発明は、 $x + y + z$ が0とは異なり、詳細には $x + y + z$ が約1～約10、 $R^1$ が炭素数8～約24、好ましくは炭素数約12～約16の第一級アルキル基であるアミノキシドを包含する。これらの態様においては、 $y + z$ は、好ましくは0であり、 $x$ は好ましくは約1～約6、より好ましくは約2～約4であり、EOはエチレンオキシを表わし、POはプロピレンオキシを表わし、BOはブチレンオキシを表わす。このようなアミノキシドは、通常の合成法により、例えば、アルキルエトキシサルフェートをジメチルアミンと反応させた後、エトキシ化アミンを過酸化水素で酸化することにより製造できる。

#### 【0052】

ここで望ましいアミノキシドは、室温で固体であり、より好ましくは融点30℃～90℃を有する。ここで使用するのに好適なアミノキシドは、アクゾ・ヘミー、エチル・コーポレーション、およびプロクター・エンド・ギャンブルを含めて多数の供給者によって商業的に製造されている。別のアミノキシド製造業者についてはマッカチエオンの編集物およびカーカー・オスマーレビュー論文参照。他の望ましい市販のアミノキシドは、エチル・コーポレーションからの固体2水和物アドモックス (ADMIX) 16およびアドモックス18、アドモックス12および特にアドモックス14である。

#### 【0053】

他の態様としては、ドデシルジメチルアミノキシド2水和物、ヘキサデシルジメチルアミノキシド2水和物、オクタデシルジメチルアミノキシド2水和

物、ヘキサデシルトリス（エチレンオキシ）ジメチルアミノオキシド、テトラデシルジメチルアミノオキシド2水和物、およびそれらの混合物が挙げられる。或る態様においては、 $R'$  はHであるが、Hよりわずかに大きい $R'$  を有することに関して若干の寛容度がある。別の態様は、 $R'$  が $CH_2OH$ であるもの、例えば、ヘキサデシルビス（2-ヒドロキシエチル）アミノオキシド、タロービス（2-ヒドロキシエチル）アミノオキシド、ステアシルビス（2-ヒドロキシエチル）アミノオキシドおよびオレイルビス（2-ヒドロキシエチル）アミノオキシドを包含する。

#### 【0054】

#### 酵素

酵素は、例えば、タンパク質をベースとするしみ、炭水化物をベースとするしみ、またはトリグリセリドをベースとするしみの除去、および布帛修復を含めて各種の布帛洗濯目的で本処方物に配合できる。配合すべき酵素としては、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、およびセルラーゼ、並びにそれらの混合物が挙げられる。他の種類の酵素も、配合してもよい。それらは、いかなる好適な起源、例えば、植物、動物、細菌、真菌および酵母起源を有していてもよい。しかしながら、それらの選択は、数種の因子、例えば、 $pH$ 活性および／または安定性最適条件、熱安定性、活性洗剤、ビルダーなどに対する安定性によって支配される。この点で、細菌または真菌酵素、例えば、細菌アミラーゼおよびプロテアーゼ、および真菌セルラーゼが、好ましい。

#### 【0055】

酵素は、通常、組成物1g当たり活性酵素約5mg（重量）まで、より典型的には約0.01mg～約3mgを与えるのに十分な量で配合する。換言すれば、本組成物は、典型的には、市販の酵素製剤約0.001～約5重量%、好ましくは0.01～1重量%を含むであろう。プロテアーゼ酵素は、通常、このような市販製剤に組成物1g当たり0.005～0.1アンソン（Anson）単位（AU）の活性を与えるのに十分な量で存在する。

#### 【0056】

プロテアーゼの好適な例は、枯草菌およびB.licheniformsの特定の菌株から得

られるズブチリシンである。別の好適なプロテアーゼは、ノボ・インダストリーズA/Sによって開発され且つ登録商品名エスパーゼ (ESPERASE) で販売されている8~12のpH範囲全体にわたって最大活性を有するバチルス菌株から得られる。この酵素および類似の酵素の調製は、ノボの英国特許第1, 243, 784号明細書に記載されている。タンパク質をベースとするしみを除去するのに好適な市販のタンパク分解酵素としては、ノボ・インダストリーズA/S (デンマーク) によって商品名アルカラーゼ (ALCALASE) およびサビナーゼ (SAVINASE) で販売されているものおよびインターナショナル・バイオシンセティックス・インコーポレーテッド (オランダ) によって商品名マキシターゼ (MAXATASE) で販売されているものが挙げられる。他のプロテアーゼとしては、プロテアーゼA (1985年1月9日公開の欧州特許出願第130, 756号明細書参照) およびプロテアーゼB (1987年4月28日出願の欧州特許出願第87303761, 8号明細書および1985年1月9日公開のボット等の欧州特許出願第130, 756号明細書参照) が挙げられる。

#### 【0057】

アミラーゼとしては、例えば、英国特許第1, 296, 839号明細書 (ノボ) に記載の $\alpha$ -アミラーゼ、インターナショナル・バイオシンセティックス・インコーポレーテッド製のラピダーゼ (RAPIDASE)、およびノボ・インダストリーズ製のターマミル (TERMAMYL) が挙げられる。

#### 【0058】

本発明で利用できるセルラーゼとしては、細菌セルラーゼと真菌セルラーゼとの両方が挙げられる。好ましくは、それらは、5~9.5のpH最適条件を有するであろう。好適なセルラーゼは、*Humicola insolens* および*Humicola*菌株DSM 1800またはアエロモナス属に属するセルラーゼ212産生真菌から産生される真菌セルラーゼ、およびマリン軟体動物 (*Dolabella Auricula Solander*)の肝臓から抽出されるセルラーゼを開示している1984年3月6日発行のバーベスゴード等の米国特許第4, 435, 307号明細書に開示されている。また、好適なセルラーゼは、英国特許第2, 075, 028号明細書、英国特許第2, 095, 275号明細書およびDE-OS第2, 247, 832号明細書に開示

されている。ケアザイム (CAREZYME) (ノボ) が特に有用である。

【0059】

洗剤使用に好適なリパーゼ酵素としては、英国特許第1, 372, 034号明細書に開示のような *Pseudomonas stutzeri* ATCC 19, 154 などの *Pseudomonas* 群の微生物によって産生されるものが挙げられる。1978年2月24日公開の特開昭53-20487号公報中のリパーゼも参照。このリパーゼは、日本の名古屋の天野製薬株式会社から商品名リパーゼP「アマノ (Amano)」で入手できる (以下「アマノ-P」と称する)。他の市販のリパーゼとしては、アマノ-CES、*Chromobacter viscosum*、例えば、日本の田方の東洋醸造株式会社から市販されている *Chromobacter viscosum* var. *lipolyticum* NRRLB3673からのリパーゼ; および米国のU. S. バイオケミカル・コーポレーションおよびオランダのディソイント・カンパニーからの更に他の *Chromobacter viscosum* リパーゼ、および *Pseudomonas gladioli* からのリパーゼが挙げられる。 *Humicola lanuginosa* に由来し且つノボから市販されているリボラーゼ (LIPOLASE) 酵素 (EPO第341, 947号明細書も参照) は、ここで使用するのに好ましいリパーゼである。

【0060】

広範囲の酵素物質および合成洗剤組成物への配合手段も、マツカティー等に1971年1月5日発行の米国特許第3, 553, 139号明細書に開示されている。酵素は、更に、1978年7月18日発行のブレース等の米国特許第4, 101, 457号明細書および1985年3月26日発行のヒューズの米国特許第4, 507, 219号明細書に開示されている。液体洗剤処方物に有用な酵素物質およびこのような処方物への配合法は、1981年4月14日発行のホラ等の米国特許第4, 261, 868号明細書に開示されている。洗剤で使用するための酵素は、各種の技術によって安定化できる。酵素安定化技術は、ジェッジ等に1971年8月17日発行の米国特許第3, 600, 319号明細書、および1986年10月29日公開のベネガスの欧州特許出願公開第0 199 405号明細書、出願第86200586. 5号明細書に開示され且つ例証されている。また、酵素安定化系は、例えば、米国特許第3, 519, 570号明細書に記



載されている。

【0061】

ここで使用する酵素は、イオンを酵素に与える完成組成物中の水溶性カルシウムイオン源および／またはマグネシウムイオン源の存在によって安定化してもよい（カルシウムイオンは一般にマグネシウムイオンより若干有効であり且つ1種のみの陽イオンを使用すべきであるならば、ここで好ましい）。追加の安定性は、各種の他の技術上開示の安定剤、特にボレート種の存在によって与えることができる。セバーソンの米国特許第4,537,706号明細書参照。典型的な洗剤、特に液体洗剤は、完成組成物1リットル当たり約1～約30ミリモル、好ましくは約2～約20ミリモル、より好ましくは約5～約15ミリモル、最も好ましくは約8～約12ミリモルのカルシウムイオンを含むであろう。これは、存在する酵素の量およびカルシウムまたはマグネシウムイオンへの応答に応じて若干変化できる。カルシウムまたはマグネシウムイオンの量は、ビルダー、脂肪酸などとの複合化をさせた後に、組成物中に酵素に利用できる若干の最小量が常時あるように選ぶべきである。いかなる水溶性カルシウム塩またはマグネシウム塩、例えば、限定せずに、塩化カルシウム、硫酸カルシウム、リンゴ酸カルシウム、マレイン酸カルシウム、水酸化カルシウム、ギ酸カルシウム、および酢酸カルシウム、および対応マグネシウム塩も、カルシウムイオン源またはマグネシウムイオン源として使用できる。少量のカルシウムイオン（一般に1リットル当たり約0.05～約0.4ミリモル）も、しばしば、酵素スラリーおよび処方水中のカルシウムのため組成物に存在する。固体洗剤組成物においては、処方物は、洗滌液中でこのような量を与えるのに十分な量の水溶性カルシウムイオン源を包含してもよい。或いは、天然水硬度で十分であることがある。

【0062】

前記量のカルシウムイオンおよび／またはマグネシウムイオンは、酵素安定性を与えるのに十分であることを理解すべきである。より多いカルシウムイオンおよび／またはマグネシウムイオンは、グリース除去性能の追加の尺度を与えるために組成物に添加できる。従って、一般的な提案として、本組成物は、典型的には、水溶性カルシウムイオン源またはマグネシウムイオン源、または両方約0.

0.5～約2重量%を含むであろう。量は、勿論、組成物で使用する酵素の量および種類に応じて変化できる。

#### 【0063】

本組成物は、場合によってであるが好ましくは、各種の追加の安定剤、特にボレート形安定剤も含有してもよい。典型的には、このような安定剤は、ホウ酸または組成物中でホウ酸を生成することができる他のボレート化合物（ホウ酸の基準で計算）約0.25～約10重量%、好ましくは約0.5～約5重量%、より好ましくは約0.75～約4重量%の量で組成物で 사용되는であろう。ホウ酸が好ましい〔他の化合物、例えば、酸化ホウ素、ホウ砂および他のアルカリ金属ホウ酸塩（例えば、オルトホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム、ピロホウ酸ナトリウム、およびペンタホウ酸ナトリウム）が好適であるが〕。置換ホウ酸（例えば、フェニルボロン酸、ブタンボロン酸、およびp-プロモフェニルボロン酸）も、ホウ酸の代わりに使用できる。

#### 【0064】

##### 高分子防汚剤

当業者に既知のいかなる高分子防汚剤も、場合によって、本発明の組成物および方法で使用できる。高分子防汚剤は、ポリエステル、ナイロンなどの疎水性繊維の表面を親水化するための親水性セグメントと、疎水性繊維上に付着し且つ洗浄およびすすぎサイクルの完了を通して接着したままであり、このように親水性セグメント用錐として役立つための疎水性セグメントとの両方を有することによって特徴づけられる。このことは、防汚剤での処理後に生ずるしみを後の洗浄法でより容易にクリーニングすることを可能にすることができる。

#### 【0065】

ここで有用な高分子防汚剤の例としては、ゴッセルリンクに1988年1月26日発行の米国特許第4,721,580号明細書、ニコル等に1976年12月28日に発行の米国特許第4,000,093号明細書、クッド等による1987年4月22日公開の欧州特許出願第0219048号明細書、ゴッセルリンクに1987年10月27日発行の米国特許第4,702,857号明細書、J.J.シェイベルに1990年11月6日発行の米国特許第4,968,451

号明細書が挙げられる。市販の防汚剤としては、BASF（西独）から入手できるソカラン（SOKALAN）型の物質、例えば、ソカランHP-22が挙げられる。また、ヘイズに1976年5月25日発行の米国特許第3,959,230号明細書およびバサダーに1975年7月8日発行の米国特許第3,893,929号明細書参照。この重合体の例としては、市販の物質ゼルコン（ZELCON）5126（デュポン製）およびミリーズ（MILEASE）T（ICI製）が挙げられる。他の好適な高分子防汚剤としては、ゴッセルリンク等に1987年12月8日発行の米国特許第4,711,730号明細書のテレフタレートポリエステル、ゴッセルリンクに1988年1月26日発行の米国特許第4,721,580号明細書の陰イオン末端キャップ化オリゴマーエステル、およびゴッセルリンクに1987年10月27日発行の米国特許第4,702,857号明細書のブロックポリエステルオリゴマー化合物が挙げられる。好ましい高分子防汚剤としては、マルドナド等に1989年10月31日発行の米国特許第4,877,896号明細書の防汚剤も挙げられる。

#### 【0066】

利用するならば、防汚剤は、一般に、本発明の洗剤組成物の約0.01～約10.0重量%、典型的には約0.1～約5重量%、好ましくは約0.2～約3.0重量%を占めるであろう。

#### 【0067】

##### キレート化剤

また、本発明の洗剤組成物は、1種以上の鉄および／またはマンガンキレート化剤の場合によって含有していてもよい。このようなキレート化剤は、以下に定義のようなアミノカルボキシレート、アミノホスホネート、多官能置換芳香族キレート化剤およびそれらの混合物からなる群から選ぶことができる。理論によって制限しようとはせずに、これらの物質の利益は、一部分、可溶性キレートの生成によって鉄およびマンガンイオンを洗浄液から除去する格別の能力によると考えられる。

#### 【0068】

任意のキレート化剤として有用なアミノカルボキシレートとしては、エチレン

ジアミンテトラアセテート、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリアセテート、ニトリロトリアセテート、エチレンジアミンテトラプロピオネート、トリエチレンテトラアミンヘキサアセテート、ジエチレントリアミンペンタアセテートおよびエタノールジグリシン、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、および置換アンモニウム塩およびそれらの混合物が挙げられる。

#### 【0069】

また、アミノホスホネートは、少なくとも少量の合計リンが洗剤組成物で許される時には本発明の組成物でキレート化剤として使用するのに好適であり且つこれらの例としてはデクエスト (DEQUEST) としてエチレンジアミンテトラキス (メチレンホスホネート) が挙げられる。好ましくは、これらのアミノホスホネートは、約6個より多い炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を含有しない。

また、多官能置換芳香族キレート化剤は、本組成物で有用である。コナー等に1974年5月21日発行の米国特許第3,812,044号明細書参照。酸形のこの種の好ましい化合物は、1,2-ジヒドロキシ-3,5-ジスルホベンゼンなどのジヒドロキシスルホベンゼンである。

#### 【0070】

ここで使用するのに好ましい生分解性キレート化剤は、ハートマンおよびバークスに1987年11月3日発行の米国特許第4,704,233号明細書に記載のようなエチレンジアミンジスクシネート (「EDDS」)、特に〔S, S〕異性体である。

#### 【0071】

利用するならば、これらのキレート化剤は、一般に、本発明の洗剤組成物の約0.1~約10重量%を占めるであろう。より好ましくは、利用するならば、キレート化剤は、このような組成物の約0.1~約3.0重量%を占めるであろう。

#### 【0072】

#### 粘土汚れ除去/再付着防止剤

本発明の組成物は、場合によって、粘土汚れ除去性および再付着防止性を有す

る水溶性エトキシ化アミンも含有できる。液体洗剤組成物は、典型的には、約0.01%～約5%を含有する。

#### 【0073】

最も好ましい防汚剤／再付着防止剤は、エトキシ化テトラエチレンペンタミンである。例示のエトキシ化アミンは、1986年7月1日発行のバンダーミールの米国特許第4,597,898号明細書に更に記載されている。別の群の好ましい粘土汚れ除去／再付着防止剤は、1984年6月27日公開のオーおよびゴッセルリンクの欧州特許出願第111,965号明細書に開示の陽イオン化合物である。使用できる他の粘土汚れ除去／再付着防止剤としては、1984年6月27日公開のゴッセルリンクの欧州特許出願第111,984号明細書に開示のエトキシ化アミン重合体；1984年7月4日公開のゴッセルリンクの欧州特許出願第112,592号明細書に開示の双性重合体；および1985年10月22日発行のコナーの米国特許第4,548,744号明細書に開示のアミノオキシドが挙げられる。技術上既知の他の粘土汚れ除去剤および／または再付着防止剤も、本組成物で利用できる。別の種類の好ましい再付着防止剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）物質が挙げられる。これらの物質は、技術上周知である。

#### 【0074】

##### 高分子分散剤

高分子分散剤は、有利には、特にゼオライトおよび／または層状シリケートビルダーの存在下で、本組成物で約0.1～約7重量%の量で利用できる。技術上既知の他のものも使用できるが、好適な高分子分散剤としては、高分子ポリカルボキシレートおよびポリエチレングリコールが挙げられる。理論によって限定しようとはしないが、高分子分散剤は、他のビルダー（低分子量ポリカルボキシレートを含めて）と併用する時に、結晶成長抑制、粒子汚れ放出ペプチゼーション、および再付着防止によって全部の洗浄性ビルダー性能を高めると考えられる。

#### 【0075】

高分子ポリカルボキシレート物質は、好適な不飽和単量体（好ましくは酸形）を重合または共重合することによって製造できる。好適な高分子ポリカルボキシ

レートを生成するために重合できる不飽和単量体酸としては、アクリル酸、マレイン酸（または無水マレイン酸）、フマル酸、イタコン酸、アコニット酸、メサコン酸、シトラコン酸およびメチレンマロン酸が挙げられる。ビニルメチルエーテル、スチレン、エチレンなどの、カルボキシレート基を含有しない単量体セグメントが本発明の高分子ポリカルボキシレートに存在することは、このようなセグメントが約40重量%以上を構成しないならば好適である。

#### 【0076】

特に好適な高分子ポリカルボキシレートは、アクリル酸から誘導できる。ここで有用であるこのようなアクリル酸をベースとする重合体は、重合されたアクリル酸の水溶性塩である。酸形のこのような重合体の平均分子量は、好ましくは約2,000~10,000、より好ましくは約4,000~7,000、最も好ましくは約4,000~5,000である。このようなアクリル酸重合体の水溶性塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩が挙げることができる。この種の可溶性重合体は、既知の物質である。この種のポリアクリレートは洗剤組成物で使用することは、例えば、1967年3月7日発行のディールの米国特許第3,308,067号明細書に開示されている。

#### 【0077】

アクリル酸/マレイン酸をベースとする共重合体も、分散剤/再付着防止剤の好ましい成分として使用してもよい。このような物質としては、アクリル酸とマレイン酸との共重合体の水溶性塩が挙げられる。酸形のこのような共重合体の平均分子量は、好ましくは約2,000~100,000、より好ましくは約5,000~75,000、最も好ましくは約7,000~65,000である。このような共重合体中のアクリレートセグメント対マレエートセグメントの比率は、一般に、約30:1から約1:1、より好ましくは約10:1から2:1であろう。このようなアクリル酸/マレイン酸共重合体の水溶性塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩および置換アンモニウム塩が挙げることができる。この種の可溶性アクリレート/マレエート共重合体は、1982年12月15日公開の欧州特許出願第66915号明細書に記載の既知の物質並びに19

86年9月3日公開のEP第193,360号明細書に記載の既知の物質（アクリル酸ヒドロキシプロピルを含むこのような重合体も記載している）である。なお他の有用な分散剤としては、マレイン酸／アクリル酸／ビニルアルコール三元共重合体が挙げられる。このような物質、例えば、アクリル酸／マレイン酸／ビニルアルコールの45／45／10三元共重合体は、EP第193,360号明細書に開示されている。

#### 【0078】

配合できる別の高分子物質は、ポリエチレングリコール（PEG）である。PEGは、分散剤性能を示し並びに粘土汚れ除去剤／再付着防止剤として作用できる。これらの目的に典型的な分子量範囲は、約500～約100,000、好ましくは約1,000～約50,000、より好ましくは約1,500～約10,000である。

#### 【0079】

ポリアスバルテートおよびポリグルタメート分散剤も、特にゼオライトビルダーと共に、使用してもよい。ポリアスバルテートなどの分散剤は、好ましくは、分子量（平均）約10,000を有する。

#### 【0080】

### 増白剤

技術上既知のいかなる光学増白剤または他の増白剤または白化剤も、本発明の洗剤組成物に典型的には約0.05～約1.2重量%の量で配合できる。本発明で有用であることがある市販の光学増白剤は、亜群に分類でき、亜群としては、必ずしも限定しないが、ステルベン、ピラゾリン、クマリン、カルボン酸、メチンシアニン、ジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシド、アゾール、5員環および6員環複素環式化合物の誘導体、および他の雑多な薬剤が挙げられる。このような増白剤の例は、「蛍光増白剤の生産および応用」、M.ザーラドニック、ニューヨークのジョン・ウィリー・エンド・サンズ発行（1982）に開示されている。

#### 【0081】

本組成物で有用である光学増白剤の特定例は、ウィクソンに1988年12月

13日に発行の米国特許第4,790,856号明細書に同定のものである。これらの増白剤としては、ペロナからのホルホワイト(PHORMHITE)系列の増白剤が挙げられる。この文献に開示の他の増白剤としては、チバ・ガイギーから入手できるチノパール(Tinopal)UNPA、チノパールCBSおよびチノパール5BM；イタリアに置かれたヒルトン・デービスから入手できるアルティック・ホワイト(Artic White)CCおよびアルティック・ホワイトCWD；2-(4-スチリルフェニル)-2H-ナフトール[1,2-d]トリアゾール；4,4'-ビス-(1,2,3-トリアゾール-2-イル)-スチルベン；4,4'-ビス(スチリル)ビスフェニル；およびアミノクマリンが挙げられる。これらの増白剤の特定例としては、4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン；1,2-ビス(ベンズイミダゾール-2-イル)エチレン；1,3-ジフェニルフラゾリン；2,5-ビス(ベンゾオキサゾール-2-イル)チオフエン；2-スチリル-ナフト-[1,2-d]オキサゾール；および2-(スチルベン-4-イル)-2H-ナフト[1,2-d]トリアゾールが挙げられる。ハミルトンに1972年2月29日発行の米国特許第3,646,015号明細書も参照。陰イオン増白剤が、ここで好ましい。

【0082】

#### 抑泡剤

泡の形成を減少するか抑制するための化合物は、本発明の組成物に配合できる。抑泡は、米国特許第4,489,455号明細書および第4,489,574号明細書に記載のようないわゆる「高濃度クリーニング法」およびフロント装入欧州型洗濯機で特定の重要性を有することができる。

【0083】

各種の物質は、抑泡剤として使用してもよく、且つ抑泡剤は、当業者に周知である。例えば、Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第3版、第7巻、第430頁～第447頁(ジョン・ウィリー・エンド・サンズ・インコーポレーテッド、1979)参照。特定の興味がある1つのカテゴリーの抑泡剤は、モノカルボン脂肪酸およびそれらの可溶性塩を包含する。ウェイン・セント・ジョンに1960年9月27日発行の米国特許第2,954,347号明細書



参照。抑泡剤として使用するモノカルボン脂肪酸およびそれらの塩は、典型的には、炭素数10～約24、好ましくは炭素数12～18のヒドロカルビル鎖を有する。好適な塩としては、アルカリ金属塩、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、およびリチウム塩、およびアンモニウム塩およびアルカノールアンモニウム塩が挙げられる。

#### 【0084】

また、本発明の洗剤組成物は、非界面活性剤抑泡剤を含有してもよい。これらとしては、例えば、高分子量炭化水素、例えば、パラフィン、脂肪酸エステル（例えば、脂肪酸トリグリセリド）、一価アルコールの脂肪酸エステル、脂肪族C<sub>18</sub>～C<sub>40</sub>ケトン（例えば、ステアロン）などが挙げられる。他の抑泡剤としては、N-アルキル化アミノトリアジン、例えば、炭素数1～24の第一級または第二級アミン2または3モルと塩化シアヌル酸との生成物として生成するトリアルキルメラミンからヘキサアルキルメラミンまで、またはジアルキルジアミンクロトリアジンからテトラアルキルジアミンクロトリアジンまで、プロピレンオキシド、およびモノステアリルホスフェート、例えば、モノステアリルアルコールリン酸エステルおよびモノステアリルジアルカリ金属（例えば、K、Na、およびLi）ホスフェートおよびリン酸エステルが挙げられる。パラフィン、ハロパラフィンなどの炭化水素は、液体形で利用できる。液体炭化水素は、室温および大気圧で液体であろうし且つ流動点約-40℃～約50℃および最小沸点約110℃以上（大気圧）を有するであろう。また、ロウ状炭化水素、好ましくは融点約100℃以下を有するものを利用することが既知である。炭化水素は、洗剤組成物に好ましいカテゴリーの抑泡剤を構成する。炭化水素抑泡剤は、例えば、ガンドルフォ等に1981年5月5日発行の米国特許第4,265,779号明細書に記載されている。炭化水素としては、このように、炭素数約12～約70の脂肪族、脂環式、芳香族および複素環式飽和または不飽和炭化水素が挙げられる。この抑泡剤議論で使用する「パラフィン」なる用語は、真のパラフィンと環式炭化水素との混合物を包含しようとする。

#### 【0085】

別の好ましいカテゴリーの非界面活性剤抑泡剤は、シリコーン抑泡剤からなる

。このカテゴリーとしては、ポリジメチルシロキサンなどのポリオルガノシロキサン油、ポリオルガノシロキサン油または樹脂の分散液または乳濁液、およびポリオルガノシロキサンとシリカ粒子との組み合わせ（ポリオルガノシロキサンはシリカ上に化学吸着または融着する）の使用が挙げられる。シリコーン抑泡剤は、技術上周知であり、例えば、ガンドルフォ等に1981年5月5日発行の米国特許第4,265,779号明細書およびM. S. スターチによる1990年2月7日公開の欧州特許出願第89307851、9号明細書に開示されている。

#### 【0086】

他のシリコーン抑泡剤は、組成物および少量のポリジメチルシロキサン流体を水溶液に配合することによって水溶液を脱泡するための方法に関する米国特許第3,455,839号明細書に開示されている。

#### 【0087】

シリコーンとシラン化シリカとの混合物は、例えば、独国特許出願DOS第2,124,526号明細書に記載されている。

#### 【0088】

ここで使用するのに好ましいシリコーン抑泡剤においては、連続相用溶媒は、或るポリエチレングリコールまたはポリエチレン-ポリプロピレングリコール共重合体またはそれらの混合物（好ましい）、またはポリプロピレングリコールからなる。一次シリコーン抑泡剤は、分枝／架橋であり、好ましくは線状ではない。

#### 【0089】

この点を更に説明するために、制御された泡を有する典型的な液体洗濯洗剤組成物は、場合によって、（1）（a）ポリオルガノシロキサンと（b）樹脂状シロキサンまたはシリコーン樹脂生成シリコーン化合物と（c）微粉砕充填剤物質と（d）シラノレートを生成するために混合物成分（a）、（b）および（c）の反応を促進するための触媒との混合物である一次消泡剤の非水性乳濁液；（2）少なくとも1種の非イオンシリコーン界面活性剤；および（3）室温での水中溶解度約2重量%以上を有するポリエチレングリコールまたはポリエチレン-ポリプロピレングリコールの共重合体（ポリプロピレングリコールを有していない

) からなる前記シリコン抑泡剤約0.001～約1重量%、好ましくは約0.01～約0.7重量%、最も好ましくは約0.05～約0.5重量%を含むであろう。1990年12月18日発行のスターチの米国特許第4,978,471号明細書、1991年1月8日発行のスターチの米国特許第4,983,316号明細書、1994年2月22日発行のヒューバーの米国特許第5,288,431号明細書、およびアイザワ等の米国特許第4,639,489号明細書および第4,749,740号明細書第1欄第46欄～第4欄第35行も参照。

#### 【0090】

本発明のシリコン抑泡剤は、好ましくは、ポリエチレングリコールおよびポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールの共重合体（すべて平均分子量約1,000以下、好ましくは約100～800を有する）からなる。本発明のポリエチレングリコールおよびポリエチレン/ポリプロピレン共重合体は、室温での水中溶解度約2重量%以上、好ましくは約5重量%以上を有する。

#### 【0091】

本発明の好ましい溶媒は、平均分子量約1,000以下、より好ましくは約100～800、最も好ましくは200～400を有するポリエチレングリコール、およびポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールの共重合体、好ましくはPPG200/PEG300である。ポリエチレングリコール対ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールの共重合体の重量比約1:1から1:10、最も好ましくは1:3から1:6が、好ましい。

#### 【0092】

ここで使用する好ましいシリコン抑泡剤は、ポリプロピレングリコール、特に分子量4,000のポリプロピレングリコールを含有しない。それらは、好ましくは、プルロニック (PLURONIC) L101などのエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロック共重合体も含有しない。

#### 【0093】

ここで有用な他の抑泡剤は、第二級アルコール（例えば、2-アルキルアルカノール）およびこのようなアルコールとシリコンなどのシリコン油との混合物（米国特許第4,798,679号明細書、第4,075,118号明細書お

よびEP第150, 872号明細書に開示)からなる。第二級アルコールとしては、 $C_6 \sim C_{16}$ 鎖を有する $C_6 \sim C_{16}$ アルキルアルコールが挙げられる。好ましいアルコールは、コンデアから商標イソフォール (ISOFOL) 12で入手できる2-ブチルオクタノールである。第二級アルコールの混合物は、エニケムから商標イサルケム (ISALCHEM) 123で入手できる。混合抑泡剤は、典型的には、1:5から5:1の重量比のアルコールとシリコーンとの混合物からなる。

#### 【0094】

自動洗濯機で使用するべき洗剤組成物の場合には、泡は、洗濯機をオーバーフローする程度には形成すべきではない。抑泡剤は、利用する時には、好ましくは、「抑泡量」で存在する。「抑泡量」とは、組成物の処方業者が自動洗濯機で使用するための低起泡性洗濯洗剤を生ずるように泡を十分に制御するであろうこの制泡剤の量を選択できることを意味する。

#### 【0095】

本組成物は、一般に、抑泡剤0%~約5%を含むであろう。抑泡剤として利用する時には、モノカルボン脂肪酸およびそれらの塩は、典型的には、洗剤組成物の約5重量%までの量で存在するであろう。多量を使用してもよいが、シリコーン抑泡剤は、典型的には、洗剤組成物の約2.0重量%までの量で利用される。この上限は、主としてコストを最小限に保ち且つ有効に制泡するための少量の有効性に関する関心事のため性状で实际的である。好ましくは、シリコーン抑泡剤約0.01%~約1%、より好ましくは約0.25%~約0.5%が、使用される。ここで使用するこれらの重量%値は、ポリオルガノシロキサンと併用してもよいシリカ、並びに利用してもよい補助剤物質を包含する。モノステアリアルホスフェート抑泡剤は、一般に、組成物の約0.1~約2重量%の量で利用される。多量を使用できるが、炭化水素抑泡剤は、典型的には、約0.01%~約5.0%の量で利用される。アルコール抑泡剤は、典型的には、完成組成物の0.2~3重量%で使用される。

#### 【0096】

##### 染料移動抑制剤

本発明の組成物は、クリーニングプロセス時に1つの布帛から別のものへの染

料の移動を抑制するのに有効な1種以上の物質も包含してもよい。一般に、このような染料移動抑制剤としては、ポリビニルピロリドン重合体、ポリアミンN-オキシド重合体、N-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾールとの共重合体、マンガンフタロシアニン、ペルオキシダーゼ、およびそれらの混合物が挙げられる。使用するならば、これらの薬剤は、典型的には、組成物の約0.01～約10重量%、好ましくは約0.01～約5重量%、より好ましくは約0.05～約2重量%を占める。

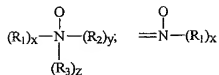
#### 【0097】

より詳細には、ここで使用するのに好ましいポリアミンN-オキシド重合体は、下記の構造式  $R-A_x-P$  [式中、Pは重合性単位(それにN-O基が結合でき、またはN-O基が重合性単位の一部分を構成でき、またはN-O基が両方の単位に結合できる)であり；Aは下記の構造  $-NC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-N=$ の1つであり；xは0または1であり；Rは脂肪族、エトキシ化脂肪族、芳香族、複素環式または脂環式基またはそれらの組み合わせ(それにN-O基の窒素は結合でき、またはN-O基はこれらの基の一部分である)である]を有する単位を含有する。好ましいポリアミンN-オキシドは、Rが複素環式基、例えば、ピリジン、ピロール、イミダゾール、ピロリジン、ピペリジンおよびそれらの誘導体であるものである。

#### 【0098】

N-O基は、下記の一般構造

#### 【化3】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は脂肪族、芳香族、複素環式または脂環式基またはそれらの組み合わせであり；x、yおよびzは0または1であり；N-O基の窒素は結合するか前記基のいずれかの一部分を構成できる)

で表わされる。ポリアミンN-オキシドのアミノオキシド単位は、 $pK_a < 10$ 、

好ましくは $pK_a < 7$ 、より好ましくは $pK_a < 6$ を有する。

#### 【0099】

生成するアミノオキシド重合体が水溶性であり且つ染料移動抑制性を有する限り、いかなる重合体主鎖も使用できる。好適な重合体主鎖の例は、ポリビニル、ポリアルキレン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアクリレートおよびそれらの混合物である。これらの重合体としては、一方の単量体型がアミノN-オキシドであり且つ他方の単量体型がN-オキシドであるランダムまたはブロック共重合体が挙げられる。アミノN-オキシド重合体は、典型的には、アミノ対アミノN-オキシドの比率10:1から1:1, 000, 000を有する。しかしながら、ポリアミノオキシド重合体に存在するアミノオキシド基の数は、適当な共重合により、または適当なN-酸化度により変化できる。ポリアミノオキシドは、ほとんどいかなる重合度でも得ることができる。典型的には、平均分子量は、500~1, 000, 000、より好ましくは1, 000~500, 000、最も好ましくは5, 000~100, 000の範囲内である。この好ましい種類の物質は、「PVNO」と称することができる。

#### 【0100】

本発明の洗剤組成物で有用な最も好ましいポリアミノN-オキシドは、平均分子量約50, 000およびアミノ対アミノN-オキシドの比率約1:4を有するポリ(4-ビニルピリジン-N-オキシド)である。

#### 【0101】

N-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾール重合体との共重合体(クラスとして「PVPVI」と称する)も、ここで使用するのに好ましい。好ましくは、PVPVIは、平均分子量範囲5, 000~1, 000, 000、より好ましくは5, 000~200, 000、最も好ましくは10, 000~20, 000を有する[平均分子量範囲はバース等のChemical Analysis、第113巻、「重合体特性化の現代的方法」に記載のように光散乱によって測定する(その開示をここに参考文献として編入)]。PVPVI共重合体は、典型的には、N-ビニルイミダゾール対N-ビニルピロリドンのモル比1:1から0.2:1、より好ましくは0.8:1から0.3:1、最も好ましくは0.6:1から0.4:1

を有する。これらの共重合体は、線状または分枝のいずれかであることができる。

#### 【0102】

本発明の組成物は、平均分子量約5,000～約400,000、好ましくは約5,000～約200,000、より好ましくは約5,000～約50,000を有するポリビニルピロリドン（「PVP」）も、使用してもよい。PVPは、洗剤分野の当業者に既知である。例えば、EP-A第262,897号明細書およびEP-A第256,696号明細書（ここに参考文献として編入）参照。PVPを含有する組成物は、平均分子量約500～約100,000、好ましくは約1,000～約10,000を有するポリエチレングリコール（「PEG」）も含有できる。好ましくは、洗浄液に送達されるPEG対PVPの比率（ppm基準）は、約2：1から約50：1、より好ましくは約3：1から約10：1である。

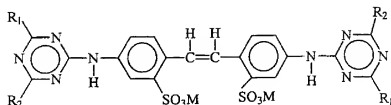
#### 【0103】

本発明の洗剤組成物は、場合によって、染料移動抑制作用も与える或る種の親水性光学増白剤約0.005～5重量％も含有してもよい。使用するならば、本組成物は、好ましくは、このような光学増白剤約0.01～1重量％を含むであろう。

#### 【0104】

本発明で有用な親水性光学増白剤は、構造式

【化4】



（式中、R<sub>1</sub> はアニリノ、N-2-ビス-ヒドロキシエチルおよびNH-2-ヒドロキシエチルから選ばれ；R<sub>2</sub> はN-2-ビス-ヒドロキシエチル、N-2-ヒドロキシエチル-N-メチルアミノ、モルホリノ、クロロおよびアミノから選

ばれ；Mはナトリウム、カリウムなどの塩形成陽イオンである）

を有するものである。

#### 【0105】

前記式中、R<sub>1</sub> がアニリノであり、R<sub>2</sub> がN-2-ビス-ヒドロキシエチルであり且つMがナトリウムなどの陽イオンである時には、増白剤は、4, 4'-ビス〔(4-アニリノ-6-(N-2-ビス-ヒドロキシエチル)-s-トリアジン-2-イル)アミノ〕-2, 2'-スチルベンジルスホン酸および二ナトリウム塩である。この特定の増白剤種は、チバーガイギー・コーポレーションによって商品名チノパール (Tinopal)-UNPA-GXで市販されている。チノパール-UNPA-GXは、本発明の洗剤組成物で有用な好ましい親水性光学増白剤である。

#### 【0106】

前記式中、R<sub>1</sub> がアニリノであり、R<sub>2</sub> がN-2-ヒドロキシエチル-N-2-メチルアミノであり且つMがナトリウムなどの陽イオンである時には、増白剤は、4, 4'-ビス〔(4-アニリノ-6-(N-2-ヒドロキシエチル-N-メチルアミノ)-s-トリアジン-2-イル)アミノ〕-2, 2'-スチルベンジルスホン酸二ナトリウム塩である。この特定の増白剤種は、チバーガイギー・コーポレーションによって商品名チノパール5BM-GXで市販されている。

#### 【0107】

前記式中、R<sub>1</sub> がアニリノであり、R<sub>2</sub> がモルホリノであり且つMがナトリウムなどの陽イオンである時には、増白剤は、4, 4'-ビス〔(4-アニリノ-6-モルホリノ-s-トリアジン-2-イル)アミノ〕-2, 2'-スチルベンジルスホン酸のナトリウム塩である。この特定の増白剤種は、チバガイギー・コーポレーションによって商品名チノパールAMS-GXで市販されている。

#### 【0108】

本発明で使用するために選ばれる特定の光学増白剤種は、前記の所定の高分子染料移動抑制剤と併用する時に、特に有効な染料移動抑制性能上の利益を与える。このような所定の高分子物質（例えば、PVNOおよび/またはPVPVI）とこのような所定の光学増白剤（例えば、チノパール-UNPA-GX、チノパ



ール5BM-GXおよび/またはチノバルAMS-GX)との組み合わせは、単独で使用する時にこれらの2種の洗剤組成物成分のいずれよりも、水性洗浄液中で有意に良い染料移動抑制を与える。理論によって限定せずに、このような増白剤は、洗浄液中で布帛に対して高い親和力を有するので、このように作動し、それゆえこれらの布帛上に比較的迅速に付着すると考えられる。増白剤が洗浄液中で布帛上に付着する程度は、「消耗(exhaustion)係数」と呼ばれるパラメーターによって規定できる。消耗係数は、一般に、(a)布帛上に付着する増白物質対(b)洗浄液中の増白剤初濃度の比率としてである。比較的高い消耗係数を有する増白剤は、本発明の文脈で染料移動を抑制するのに最も好適である。

#### 【0109】

勿論、他の通常の光学増白剤型の化合物は、場合によって、真実の染料移動抑制効果よりむしろ、通常の布帛「増白」上の利益を与えるために本組成物で使われることが認識されるであろう。このような使用法は、洗剤処方に通常であり且つ周知である。

#### 【0110】

##### 漂白化合物-漂白剤および漂白活性化剤

本発明の洗剤組成物は、場合によって、漂白剤、または漂白剤と1種以上の漂白活性化剤とを含有する漂白組成物を含有してもよい。存在する時には、漂白剤は、特に布帛洗濯のために、典型的には、洗剤組成物の約1%~約30%、より典型的には約5%~約20%の量であろう。存在するならば、漂白活性化剤の量は、典型的には、漂白剤と漂白活性化剤とを含む漂白組成物の約0.1%~約60%、より典型的には約0.5%~約40%であろう。

#### 【0111】

ここで使用する漂白剤は、布類クリーニング、硬質表面クリーニング、または今や既知であるか知られるようになる他のクリーニング目的で洗剤組成物に有用な漂白剤のいずれであることもできる。これらとしては、酸素系漂白剤並びに他の漂白剤が挙げられる。ペルボレート漂白剤、例えば、過ホウ酸ナトリウム(例えば、1水和物または4水和物)およびペルカーボネート漂白剤は、ここで使用できる。

## 【0112】

制限なしに使用できる別のカテゴリーの漂白剤は、ペルカルボン酸漂白剤およびそれらの塩を包含する。この種の漂白剤の好適な例としては、モノペルオキシフタル酸マグネシウム6水和物、m-クロロ過安息香酸のマグネシウム塩、4-ノニルアミノ-6-オキシペルオキシ酪酸およびジペルオキシドデカン二酸が挙げられる。このような漂白剤は、1984年11月20日発行のハートマンの米国特許第4,483,781号明細書、1985年6月3日出願のバーンズ等の米国特許出願第740,446号明細書、1985年2月20日公開のバンクス等の欧州特許出願第0,133,354号明細書、および1983年11月1日発行のチャング等の米国特許第4,412,934号明細書に開示されている。高度に好ましい漂白剤としては、バーンズ等に1987年1月6日発行の米国特許第4,634,551号明細書に記載のような6-ノニルアミノ-6-オキシペルオキシカブロン酸も挙げられる。

## 【0113】

過酸素漂白剤も、使用できる。好適な過酸素漂白化合物としては、炭酸ナトリウム過酸化水素化合物および均等の「ペルカーボネート」漂白剤、ピロリン酸ナトリウム過酸化水素化合物、尿素過酸化水素化合物、および過酸化ナトリウムが挙げられる。ペルサルフェート漂白剤【例えば、デュボンによって商業上生産されているオキシソ (OXONE)】も、使用できる。

## 【0114】

漂白剤の混合物も、使用できる。

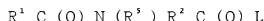
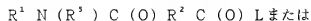
## 【0115】

過酸素漂白剤、ペルボレート、ペルカーボネートなどは、好ましくは、漂白活性化剤と組み合わせ、このことは漂白活性化剤に対応するペルオキシ酸の水溶液中でのその場生成（即ち、洗浄プロセス時）をもたらす。活性化剤の各種の非限定例は、マオ等に1990年4月10日発行の米国特許第4,915,854号明細書および米国特許第4,412,934号明細書に開示されている。ノナノイルオキシベンゼンスルホネート (NOBS) およびテトラアセチルエチレンジアミン (TAED) 活性化剤が典型であり且つそれらの混合物も使用できる。こ

ここで有用な他の典型的な漂白剤および活性化剤については米国特許第4, 634, 551号明細書も参照。

#### 【0116】

高度に好ましいアミド誘導漂白活性化剤は、式



(式中、 $R^1$  は炭素数約6～約12のアルキル基であり、 $R^2$  は炭素数1～約6のアルキレンであり、 $R^5$  はHまたは炭素数約1～約10のアルキル、アリールまたはアルカリールであり、Lは好適な離脱基である)

のものである。離脱基は、過加水分解陰イオンによる漂白活性化剤上への求核攻撃の結果として漂白活性化剤から置換される基である。好ましい離脱基は、フェニルスルホネートである。

#### 【0117】

前記式の漂白活性化剤の好ましい例としては、米国特許第4, 634, 551号明細書(ここに参考文献として編入)に記載のような(6-オクタンアミドカプロイル)オキシベンゼンスルホネート、(6-ノナンアミドカプロイル)オキシベンゼンスルホネート、(6-デカンアミドカプロイル)オキシベンゼンスルホネート、およびそれらの混合物が挙げられる。

#### 【0118】

別の種類の漂白活性化剤は、1990年10月30日発行のホッジ等の米国特許第4, 966, 723号明細書(ここに参考文献として編入)に開示のベンゾオキサジン型活性化剤からなる。なお別の種類の好ましい漂白活性化剤としては、アシルラクタム活性化剤、特にアシルカプロラクタムおよびアシルバレロラクタムが挙げられる。高度に好ましいラクタム活性化剤としては、ベンゾイルカプロラクタム、オクタノイルカプロラクタム、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルカプロラクタム、ノナノイルカプロラクタム、デカノイルカプロラクタム、ウンデセノイルカプロラクタム、ベンゾイルバレロラクタム、オクタノイルバレロラクタム、デカノイルバレロラクタム、ウンデセノイルバレロラクタム、ノナノイルバレロラクタム、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルバレロラクタムおよび

びそれらの混合物が挙げられる。過ホウ酸ナトリウムに吸着されたベンゾイルカプロラクタムを含めたアシルカプロラクタムを開示しているサンダーソンに1985年10月8日発行の米国特許第4,545,784号明細書(ここに参考文献として補入)も参照。

#### 【0119】

酸素系漂白剤以外の漂白剤も、技術上既知であり且つここで利用できる。特定の興味がある1つの種類の非酸素漂白剤としては、光活性化漂白剤、例えば、スルホン化亜鉛フタロシアニンおよび／またはアルミニウムフタロシアニンが挙げられる。ホルコムベ等に1977年7月5日発行の米国特許第4,033,718号明細書参照。使用するならば、洗剤組成物は、典型的には、このような漂白剤、特にスルホン化亜鉛フタロシアニン約0.025～約1.25重量%を含有するであろう。

#### 【0120】

所望ならば、漂白化合物は、マンガン化合物によって触媒できる。このような化合物は、技術上周知であり、例えば、米国特許第5,246,621号明細書、米国特許第5,244,594号明細書、米国特許第5,194,416号明細書、米国特許第5,114,606号明細書、および欧州特許出願公開第549,271A1号明細書、第549,272A1号明細書、第544,440A2号明細書および第544,490A1号明細書に開示のマンガンをベースとする触媒が挙げられる。實際上、限定せずに、本発明の組成物および方法は、水性洗浄液中に活性漂白触媒種少なくとも1部/千万程度を与えるように調整でき且つ好ましくは洗濯液中に触媒種約0.1ppm～約700ppm、より好ましくは約1ppm～約500ppmを与えるであろう。

#### 【0121】

##### 帯電防止剤

本組成物は、米国特許第4,861,502号明細書に例示のような帯電防止剤も含むことができる。帯電防止剤の好ましい例としては、アルキルアミン-陰イオン界面活性剤イオン対、例えば、ジステアリルアミン-クメンスルホネートイオン対が挙げられる。存在するならば、帯電防止剤は、洗剤組成物の約0.5

～約20重量%、好ましくは約1～約10重量%、より好ましくは約1～約5重量%の量で存在する。

【0122】

従って、本発明をこのように詳細に説明したが、本発明の範囲から逸脱せずに各種の変更を施すことができ且つ本発明は明細書に記載のものに限定されとはみなすべきではないことは当業者に自明であろう。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. No. APPLICATION NO.  
PCT/US 99/20975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C11B3/12	C11D17/06 C11D3/30
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched: classification system followed by classification symbols		
IPC 7 C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 198442 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 84-259616 XP002123667 & JP 59 157194 A (LION), 6 September 1984 (1984-09-06) abstract	1,4,9
A	US 4 490 271 A (G. L. SPADINI ET AL.) 25 December 1984 (1984-12-25) example III	1,4,9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "C" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "D" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "F" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the invention but cited to understand the principle or theory underlying the invention "G" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "H" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "I" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 November 1999		06/12/1999
Name and mailing address of the ISA: European Patent Office, P.O. Box 5385, Patentstr. 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Telex 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer: Van Bellingingen, I

Form PCT/ISA/210 (pre-2004) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.  
PCT/US 99/20975

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59157194 A	06-09-1984	JP 1820142 C JP 3052798 B	27-01-1994 13-08-1991
US 4490271 A	25-12-1984	CA 1228520 A DE 3466408 A EG 17001 A EP 0130639 A GR 82144 A	27-10-1987 29-10-1987 30-03-1991 09-01-1985 13-12-1984

Form PCT/ISAO10 (patent family members) (July 1992)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 1 1 D 3/10 3/30 3/37 10/02 17/06		C 1 1 D 3/10 3/30 3/37 10/02 17/06	
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(71)出願人	ONE PROCTER & GANBL E PLAZA, CINCINNATI, OHIO, UNITED STATES OF AMERICA		
(72)発明者	マイケル、クリス、ジェンセン アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、 フレイクウッド、ドライブ、3811		
Fターム(参考)	4H003 AB01 AC01 BA09 DA01 EA09 EA12 EA16 EA28 EB13 EB30 EB36 ED02 FA16 FA32 FA41		